

Ricerca di Sistema elettrico



Accumulo: Raffreddamento per immersione di batterie agli ioni di litio: modellizzazione ed analisi parametrica (LA3.7)

Roberto Bubbico

Accumulo: Raffreddamento per immersione di batterie agli ioni di litio: modellizzazione ed analisi parametrica

Accumulo: Raffreddamento per immersione di batterie agli ioni di litio: modellizzazione ed analisi parametrica (LA 3.7)

R. Bubbico, Sapienza Università di Roma - Dipartimento Ingegneria Chimica Materiali Ambiente

Dicembre 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: Decarbonizzazione

Progetto: Tema di ricerca 1.7 - Tecnologie per la penetrazione efficiente del vettore elettrico negli usi finali

Linea di attività: 3.7

Responsabile del Progetto: Claudia Meloni, ENEA

Responsabile del Work Package: Fernando Ortenzi, ENEA

Responsabile Linea di Attività: Carla Menale, ENEA

Mese inizio previsto: 19

Mese inizio effettivo: 19

Mese fine previsto: 36

Mese fine effettivo: 36

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione: Raffreddamento per immersione di batterie agli ioni di litio: modellizzazione ed analisi parametrica

Indice

1	Risultati attesi	4
2	Risultati ottenuti.....	5
3	Prodotti attesi	6
4	Prodotti sviluppati	7
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati.....	8
6	Sintesi delle attività svolte	9
7	Dettaglio delle attività svolte.....	10
7.1	Sistemi di raffreddamento ad immersione	10
7.2	Il modello termo-elettrochimico	10
7.3	Risultati.....	11
7.3.1	Prove di scarica a corrente elevata.....	12
7.3.1.1	Catodo NMC.....	12
7.3.1.1.1	Olio minerale.....	12
7.3.1.1.2	GALDEN HT 270	13
7.3.1.1.3	MIVOLT DF7	14
7.3.1.2	Catodo NCA	15
7.3.1.2.1	Olio minerale	15
7.3.1.2.2	GALDEN HT270.....	16
7.3.1.2.3	MIVOLT DF7	17
7.3.1.3	Catodo LFP.....	17
7.3.1.3.1	Olio minerale	18
7.3.1.3.2	GALDEN	18
7.3.1.3.3	MIVOLT	19
7.3.2	Raffreddamento di un pacco batterie in presenza di thermal runaway	20
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	23
9	Pubblicazioni scientifiche	24
10	Eventi di disseminazione	25

Indice delle figure

Figura 1. Geometria del modulo di celle adottato	11
Figura 2. Profilo di temperatura delle celle NMC durante un singolo ciclo di scarica 2C	13
Figura 3. Profilo di temperatura delle celle NMC durante un singolo ciclo di scarica 4C	13
Figura 4. Profilo di temperatura delle celle NMC raffreddate con GALDEN HT270, durante un singolo ciclo di scarica 4C	14
Figura 5. Profilo di temperatura delle celle NMC raffreddate con MILVOT DF7 a valle di un ciclo di scarica 4C	15
Figura 6. Profilo di temperatura delle celle NCA raffreddate con olio minerale durante un ciclo di scarica 4C	16
Figura 7. Profilo termico delle celle NCA raffreddate con GALDEN HT270 durante una scarica 4C	16
Figura 8. Profilo termico delle celle NCA raffreddate con MIVOLT DF7 per un ciclo di scarica 4C	17
Figura 9. Profilo di temperatura delle celle LFP durante un ciclo di scarica 4C	18
Figura 10. Profilo di temperature delle celle LFP raffreddate con GALDEN HT 270 durante un ciclo di scarica 4C	19
Figura 11. Profilo di temperatura delle celle LFP raffreddate con MIVOLT DF7 durante un ciclo di scarica 4C	19
Figura 12. Modulo adottato con localizzazione della cella in condizioni di thermal runaway	21
Figura 13. Profilo di temperatura delle celle NMC durante una scarica 3C con cella centrale in condizioni di thermal runaway	21

1 Risultati attesi

I risultati attesi da questa linea di attività consistevano in

- una maggiore conoscenza del comportamento delle celle a Li-ioni in condizioni di abuso;
- verifica della capacità e dell'efficienza di raffreddamento di un sistema ad immersione diretta nelle diverse condizioni di funzionamento, per le diverse celle individuate e al variare del tipo di liquido refrigerante;
- identificazione dei parametri chiave nella caratterizzazione di un liquido refrigerante ottimale e valutazione della sensitività della risposta al variare dei singoli parametri entro intervalli congruenti.

2 Risultati ottenuti

I risultati ottenuti dalle attività svolte nell'ambito di questa linea sono:

- una maggiore conoscenza del comportamento delle celle a Li-ioni in condizioni di abuso. Il modello sviluppato consente di prevedere l'andamento della temperatura di una singola cella così come di tutte le celle contenute in un modulo, in funzione del tempo ed al variare delle condizioni di funzionamento e della tipologia di cella;
- la capacità di valutare l'efficienza di raffreddamento di un sistema ad immersione diretta nelle diverse condizioni di funzionamento, per le diverse celle individuate e al variare del tipo di liquido refrigerante;
- la possibilità di identificare i parametri principali, sia operativi che del fluido refrigerante, che svolgono un ruolo chiave nella capacità di controllo della distribuzione di temperatura all'interno di un modulo sotto diverse condizioni di funzionamento.

Questi risultati consentono di prevedere, e quindi evitare, possibili condizioni di funzionamento pericoloso dei sistemi di accumulo di energia a celle Li-ione, e quindi di ridurre il livello di rischio associato agli eventi incidentali (esplosioni, incendi, ecc.) connessi all'impiego di questa tecnologia. Allo stesso tempo, migliorando le condizioni di funzionamento complessive, permetterebbero di allungare il ciclo di vita di tali sistemi di stoccaggio e l'efficienza operativa, con vantaggi significativi dal punto di vista ambientale ed energetico/economico.

3 Prodotti attesi

Non erano previsti prodotti hardware/software nell'ambito della L.A.

4 Prodotti sviluppati

Non sono stati sviluppati prodotti hardware/software nell'ambito della LA.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Non si sono verificati scostamenti tecnici/economici rispetto al preventivo, né vi sono state criticità riscontrate.

6 Sintesi delle attività svolte

Le simulazioni svolte miravano ad analizzare il comportamento di un pacco di batterie Li-ione dotato di sistema di raffreddamento ad immersione, in diverse condizioni di abuso.

Le simulazioni sono state svolte per diverse tipologie di celle, con diverso catodo, per diversi fluidi refrigeranti e per diverse condizioni operative.

I risultati ottenuti hanno mostrato che:

- per condizioni di sovracorrente si riesce abbastanza efficacemente a contenere l'aumento di temperatura delle celle del modulo, evitando la degenerazione termica del sistema;
- nel caso di una cella del modulo già in thermal runaway, non si riesce a prevenire sempre l'estensione dello scenario incidentale al resto delle celle. Tuttavia, per scenari meno onerosi in termini di calore prodotto, si riesce a contenere l'aumento di temperatura delle celle più esposte di parecchi gradi, in maniera tale da limitare o per lo meno da ritardare l'innesco delle reazioni esotermiche in ulteriori celle.

7 Dettaglio delle attività svolte

7.1 Sistemi di raffreddamento ad immersione

I sistemi di raffreddamento per contatto diretto mediante immersione in un liquido (Roe et al., 2022; Deng et al., 2018; Wu et al., 2019) presentano un grande interesse applicativo in quanto, grazie a valori dei coefficienti di scambio molto più grandi rispetto ad altri sistemi più economici (ad es. quelli ad aria forzata) o più complessi (ad es. quelli a liquido indiretto con passaggio di questo in canali appositi), sono capaci di rimuovere maggiori quantitativi di calore e quindi limitare meglio l'incremento di temperatura delle celle, specie in condizioni di abuso (Park and Jung, 2013).

Per realizzare una buona efficienza di raffreddamento insieme ad un elevato standard di sicurezza, il fluido dielettrico da impiegare in un sistema ad immersione deve avere specifiche caratteristiche, ma, ovviamente, non tutte si possono ritrovare in un unico componente.

7.2 Il modello termo-elettrochimico

Il modello messo a punto è un modello integrato, ottenuto dalla combinazione delle equazioni relative sia al comportamento elettrochimico che a quello termico della cella, e successivamente a quello integrato con il sistema di scambio termico ad immersione. Prima di illustrare i risultati delle simulazioni svolte si danno alcuni cenni sulle equazioni principali che sono state implementate in ambiente COMSOL per la soluzione del modello.

Il trasporto delle particelle di litio all'interno dell'elettrodo durante le fasi di carica e scarica è descritto dalla legge di Fick (in coordinate sferiche):

$$\frac{\partial c_{s,i}}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_s}{\partial r} \right)$$

con c_s [mol/m³], concentrazione del litio all'interno dell'elettrodo, D_s diffusività degli ioni di litio in fase solida.

Per ognuna delle fonti di calore presenti nella cella

$$Q = Q_{SEI} + Q_{an} + Q_{cat} + Q_{el}$$

si assume poi una cinetica di tipo Arrhenius (Melcher et al., 2016a; Lopez et al., 2015; Melcher et al., 2016b; Xu and Hendricks, 2019; Liu et al., 2022; Kim et al., 2023).

Una volta definito, il modello è stato applicato a diverse tipologie di celle per studiare l'efficacia del sistema di raffreddamento ad immersione nei confronti delle specifiche condizioni operative delle diverse celle. In particolare sono stati studiati tre tipi di celle che si differenziano per la composizione del catodo, mentre gli altri componenti sono stati lasciati immutati, ovvero per l'anodo è stata utilizzata la grafite, che è attualmente il materiale anodico

più comunemente utilizzato, come elettrolita si è scelto LiPF6 come sale di litio e come solvente una soluzione 1:1 EC:EMC. Come catodo, invece, sono stati utilizzati i tipi più comunemente adottati nel settore del trasporto elettrico, o che comunque hanno in prospettiva il maggior interesse, vale a dire NMC, NCA, e LFP.

7.3 Risultati

Il pacco batterie (Figura 1) è composto da 20 celle del tipo 18650, distanziate di 2 mm e posizionate all'interno di un contenitore di dimensioni 20 x 19 x 9 cm (Satyanarayana et al., 2023). Il refrigerante si è ipotizzato che entri da un bocchello posto in basso, nell'angolo di una faccia del contenitore, ed esca da un bocchello posto in posizione diametralmente opposta sulla faccia parallela. Il diametro dei bocchelli è di 6 mm e la portata di refrigerante è di 0.02 kg/s. Sia il fluido refrigerante che le celle del sistema si trovano inizialmente alla temperatura ambiente di 25 °C.

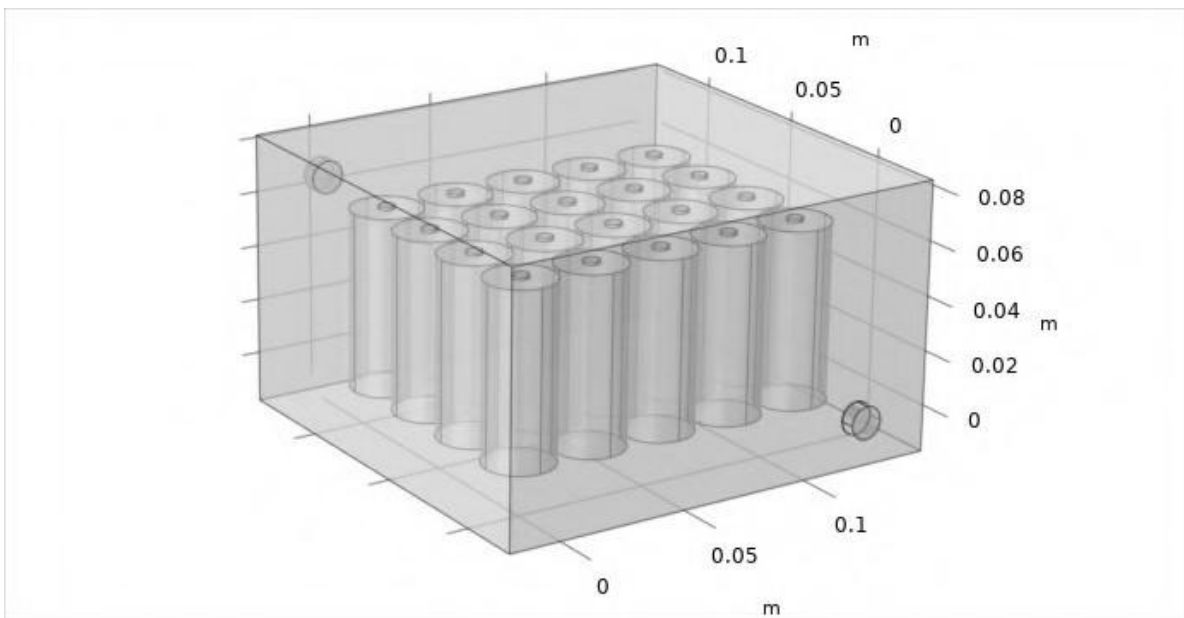


Figura 1. Geometria del modulo di celle adottato

I valori assunti per gli altri parametri operativi sono riportati di seguito:

Velocità di scarica = 2C / 4C / thermal runaway

Fluido: olio minerale / Galden HT270 / Mivolt DF7

Cella: NMC / NCA / LFP

I valori dei diversi parametri operativi adottati nelle simulazioni sono stati assunti considerando valori tipici per questi sistemi oltre che in base a risultati sperimentali disponibili in letteratura per un confronto critico (Hemavathi et al., 2023; Satyanarayana et al., 2023; Roe et al., 2022).

7.3.1 Prove di scarica a corrente elevata

7.3.1.1 Catodo NMC

I valori dei parametri caratteristici della cella, citati nel capitolo precedente destinato alla illustrazione del modello sono i seguenti (Pannozzo, 2024):

$$k_{\text{radiale}} = 1.2 \text{ W/m K}$$

- $k_{\text{assiale}} = 34.4 \text{ W/m K}$

- $\eta = 10\text{-}100 \text{ mV}$

- $\rho_{\text{batt}} = 2523 \text{ kg/m}^3$

- $C_{p,\text{batt}} = 1145 \text{ J/kg K}$

7.3.1.1.1 Olio minerale

Il primo fluido termico impiegato è rappresentato da una classica miscela di olio minerale (Liu et al., 2022; Jithin and Rajesh, 2022) di proprietà:

$$\rho = 890 \text{ kg/m}^3$$

$$C_p = 1000 \text{ J/kg K}$$

$$\mu = 0.0072 \text{ Pa s}$$

$$k = 0.13 \text{ W/m K}$$

e la sua portata è stata assunta pari a 0.02 kg/s.

L'andamento della temperatura delle diverse celle durante un ciclo di scarica con intensità 2C e 4C è riportato nelle figure seguenti.

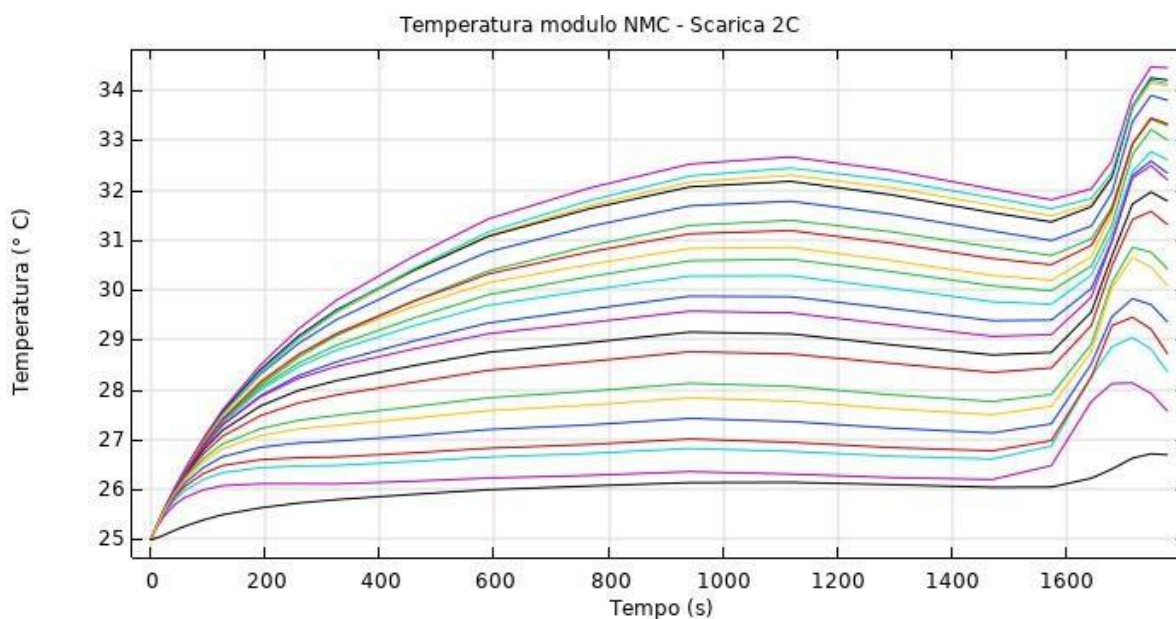


Figura 2. Profilo di temperatura delle celle NMC durante un singolo ciclo di scarica 2C

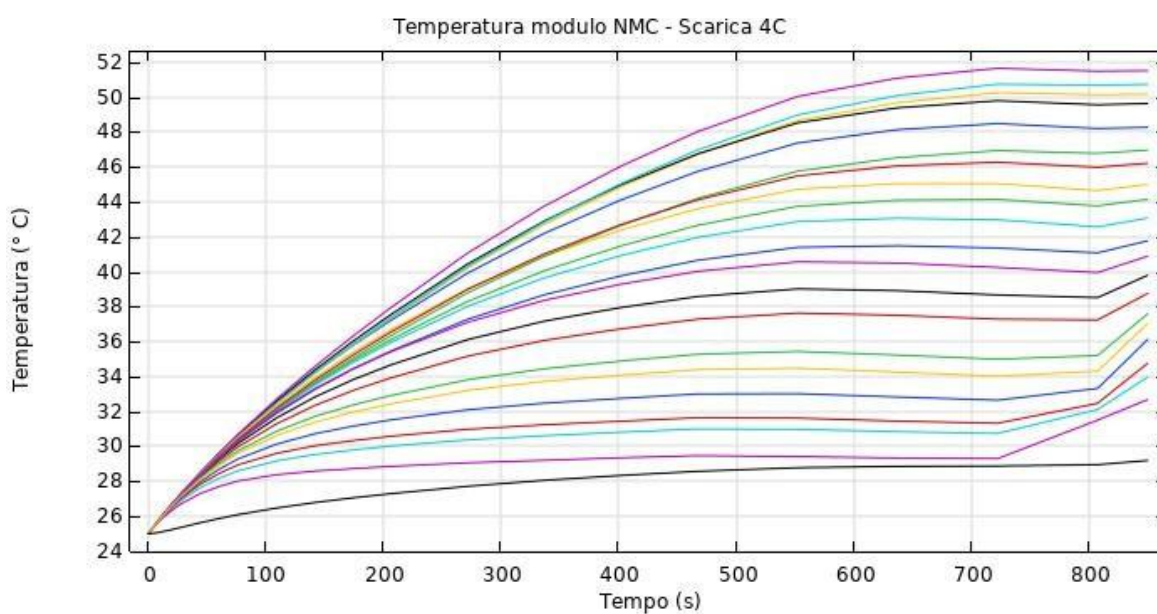


Figura 3. Profilo di temperatura delle celle NMC durante un singolo ciclo di scarica 4C

In entrambi i casi il fluido refrigerante è in grado di contenere l'aumento di temperatura delle celle entro limiti accettabili, e ben al di sotto dei valori critici per l'instaurazione del thermal runaway.

7.3.1.1.2 GALDEN HT 270

Le principali caratteristiche chimico-fisiche del GALDEN HT 270 sono (Andrenacci et al., 2023):

$\rho = 1850 \text{ kg/m}^3$

$$C_p = 963 \text{ J/kg K}$$

$$\eta_v = 14 \text{ cSt}$$

$$k = 0.065 \text{ W/m K}$$

Si riportano i risultati per la sola scarica 4C: la cella più calda supera i 70 °C contro i 52 gradi del caso dell'olio minerale, e con una differenza di oltre 40 °C tra le diverse celle, quindi con una condizione di disomogeneità molto spinta che potrebbe causare significative riduzioni dell'efficienza operativa.

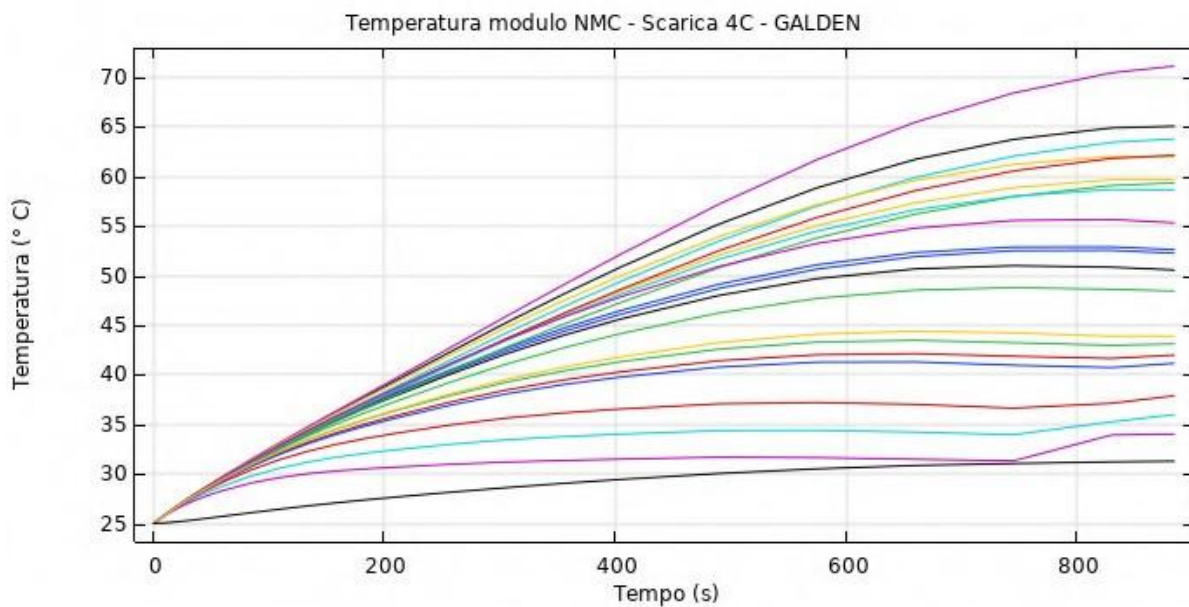


Figura 4. Profilo di temperatura delle celle NMC raffreddate con GALDEN HT270, durante un singolo ciclo di scarica 4C

7.3.1.1.3 MIVOLT DF7

Le sue principali proprietà fisiche sono riassunte di seguito:

$$\rho = 916 \text{ kg/m}^3$$

$$C_p = 1907 \text{ J/kg K}$$

$$\eta_v = 0.015 \text{ Pa s}$$

$k=0.129 \text{ W/m K}$

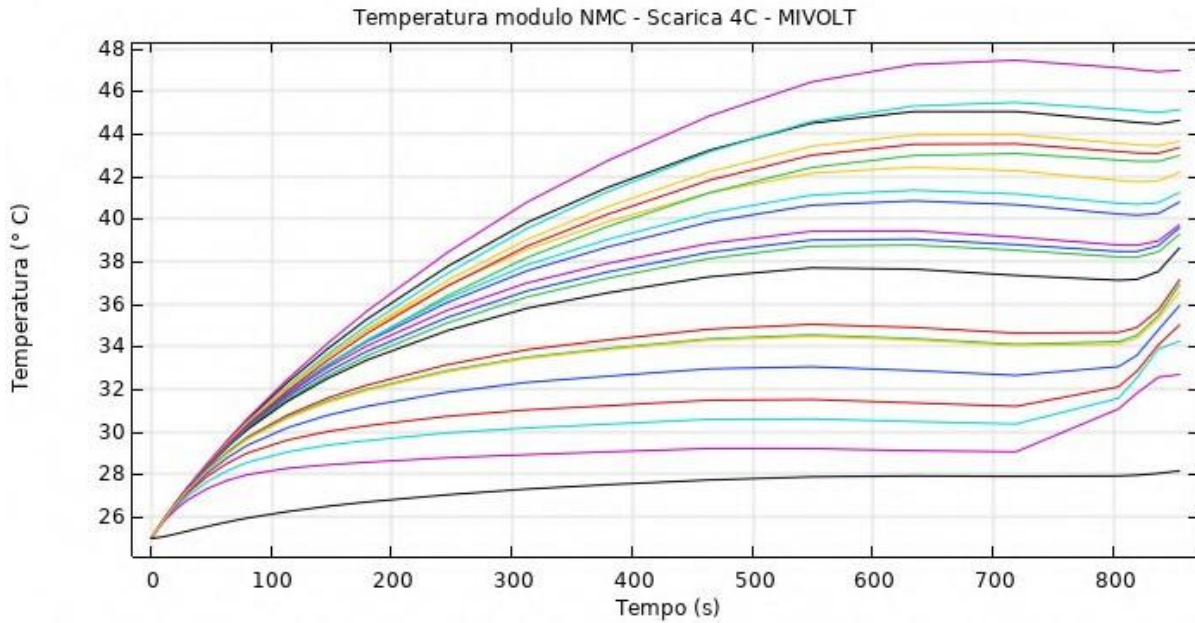


Figura 5. Profilo di temperatura delle celle NMC raffreddate con MILVOT DF7 a valle di un ciclo di scarica 4C

Dal confronto con i risultati precedenti si osserva un netto miglioramento delle prestazioni rispetto al Galden, con la massima temperatura nel caso della scarica a 4C, al di sotto di 48 °C: sono scongiurati possibili effetti di thermal runaway.

7.3.1.2 Catodo NCA

Le principali proprietà fisiche di una cella NCA impiegate nel modello sono riportate di seguito:

$$\rho = 2950 \text{ kg/m}^3$$

$$C_p = 880 \text{ J/kg K}$$

$$k_{\text{ass}} = 10.4 \text{ W/m K}$$

$$k_{\text{radial}} = 0.7 \text{ W/m K}$$

7.3.1.2.1 Olio minerale

Come si può osservare dalla Figura 6, in cui è riportato l'andamento delle temperature delle celle immerse in olio minerale, durante una scarica 4C, a causa del maggior contenuto energetico delle celle NCA, si raggiungono valori massimi maggiori rispetto al caso di quelle NMC per tutto il pacco batterie.

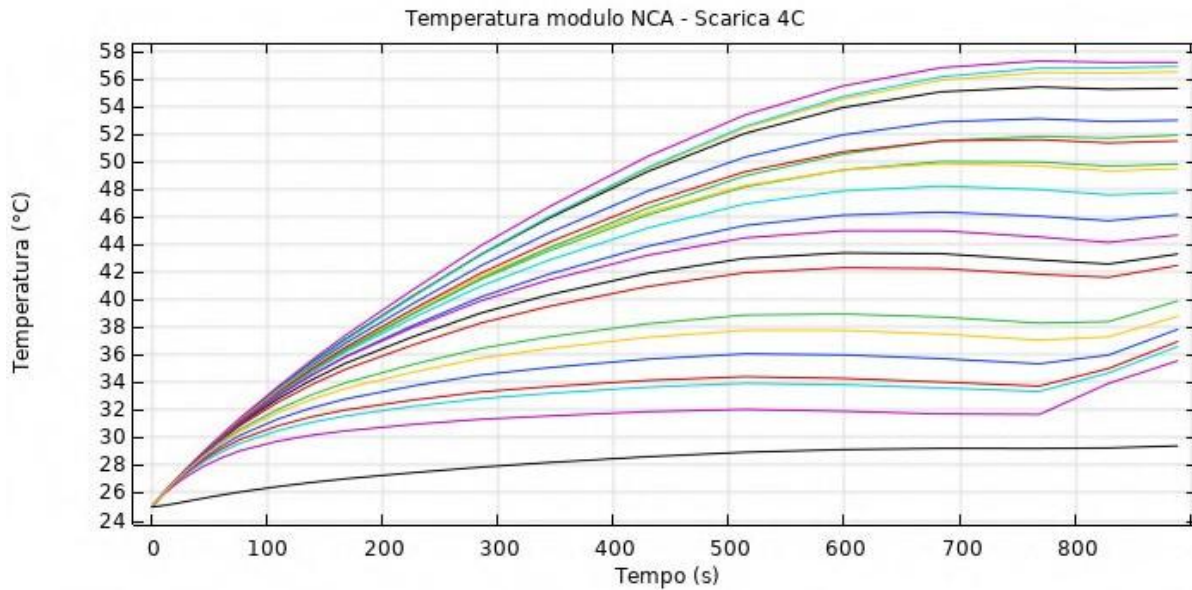


Figura 6. Profilo di temperatura delle celle NCA raffreddate con olio minerale durante un ciclo di scarica 4C

7.3.1.2.2 GALDEN HT270

Si sono riscontrati risultati decisamente peggiori rispetto all'olio minerale: a causa del maggiore calore prodotto, la temperatura finale è risultata ancora superiore rispetto al caso precedente. Diverse celle hanno superato la soglia dei 70 °C, mentre quella più critica ha raggiunto quasi gli 80 °C, ben 10 gradi in più rispetto ad una cella NMC.

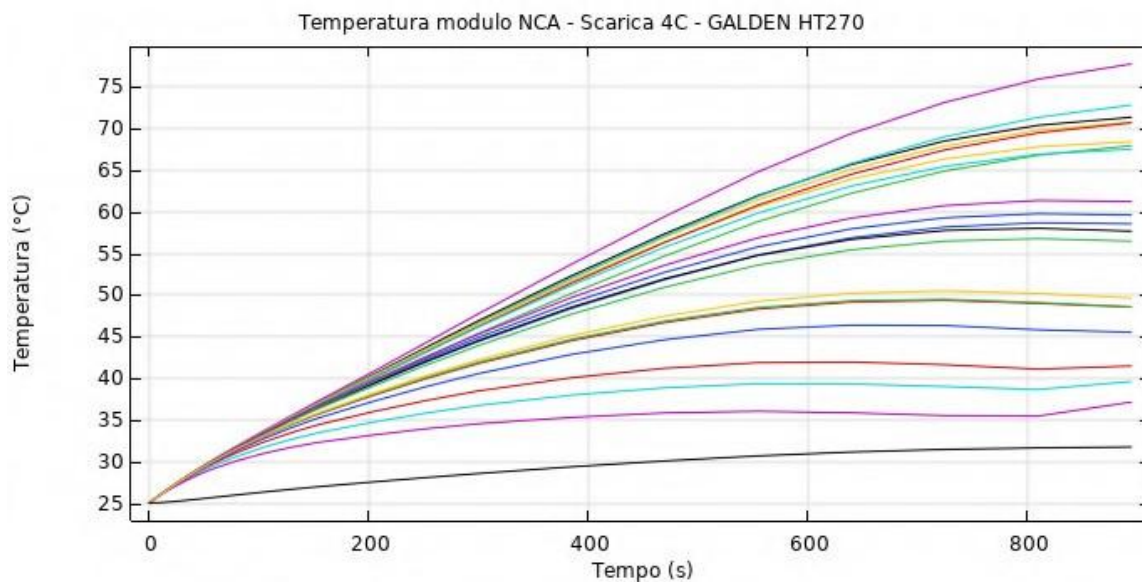


Figura 7. Profilo termico delle celle NCA raffreddate con GALDEN HT270 durante una scarica 4C

7.3.1.2.3 MIVOLT DF7

Anche nelle condizioni più gravose, tutte le celle restano al di sotto dei 52 °C, valore sufficiente per poter ritenere il pericolo di thermal runaway piuttosto remoto.

Oltre alla riduzione generalizzata delle temperature delle celle, l'utilizzo del Mivolt comporta anche una variabilità delle temperature all'interno di un range molto più ristretto, con notevole beneficio sul funzionamento del pacco.

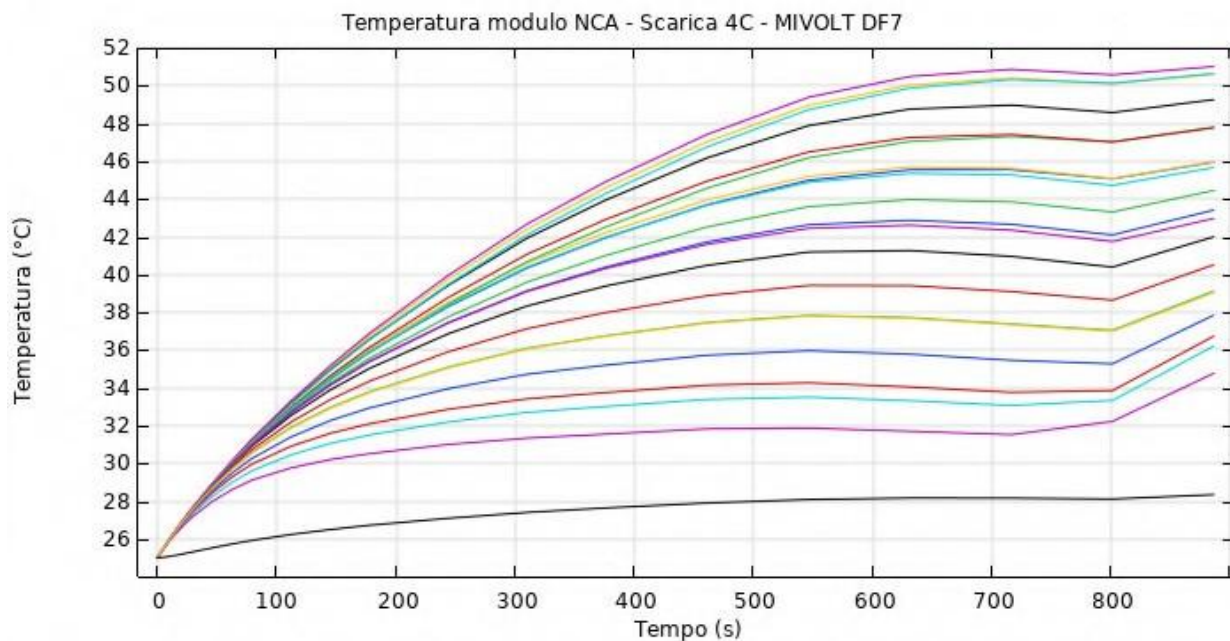


Figura 8. Profilo termico delle celle NCA raffreddate con MIVOLT DF7 per un ciclo di scarica 4C

7.3.1.3 Catodo LFP

Per ovviare all'inconveniente del minore contenuto di energia e della più bassa tensione nominale, queste celle nella pratica vengono realizzate di una maggiore dimensione, sinteticamente indicata come 26650 (invece di 18650). Questo ha comportato la necessità di modificare le dimensioni del contenitore esterno del modulo batterie che sono ora di 16.9 x 16.2 x 9.8 cm.

I principali parametri adottati per simulare il comportamento di un modulo LFP sono riassunti di seguito:

$$Q = 2 \text{ Ah}$$

$$\rho = 2800 \text{ kg/m}^3$$

$$C_p = 1605 \text{ J/kg K}$$

$$k_{\text{assiale}} = 30.4 \text{ W/m K}$$

$$k_{\text{radiale}} = 0.48 \text{ W/m K}$$

$$V_{\max} = 3.65 \text{ V}$$

$$V_{\min} = 2 \text{ V}$$

7.3.1.3.1 Olio minerale

Come prevedibile, per entrambi i cicli di scarica a 2C e a 4C, si ha una notevole riduzione delle temperature raggiunte, più specificamente di 12 °C per una scarica 4C e di 3 °C per una scarica 2C, rispetto ad una cella NMC, e di 30 e 5 °C rispetto ad una NCA.

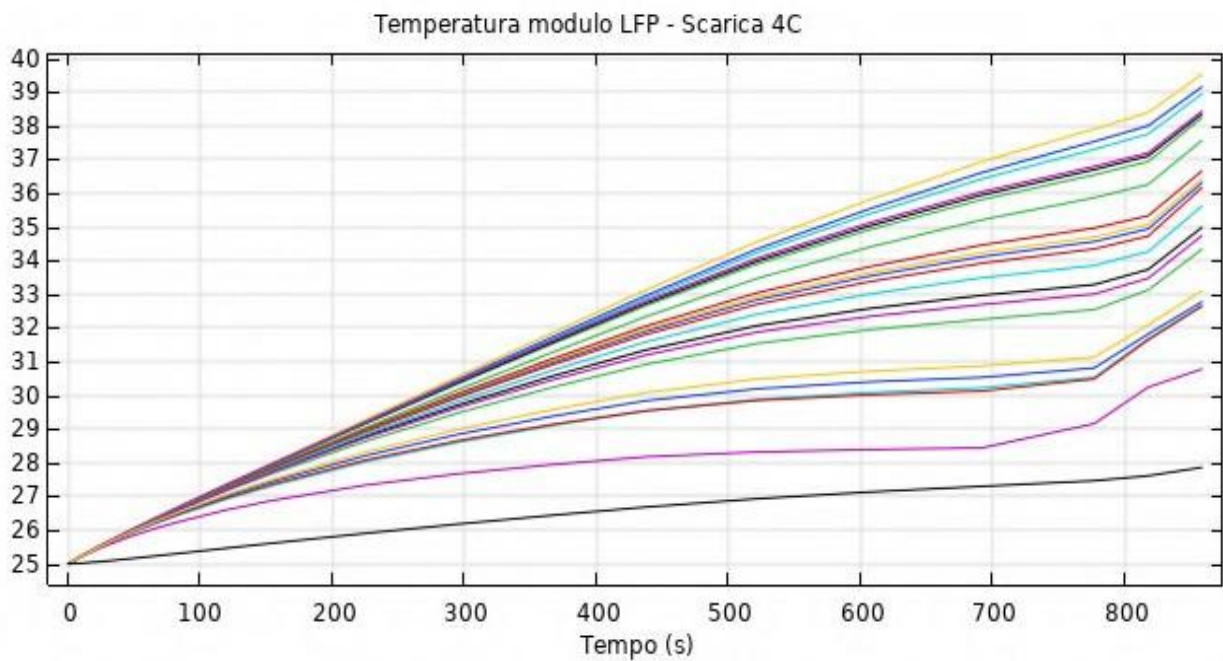


Figura 9. Profilo di temperatura delle celle LFP durante un ciclo di scarica 4C

7.3.1.3.2 GALDEN HT270

L'efficienza di raffreddamento è inferiore rispetto agli altri fluidi termici, con una temperatura massima di 45 °C per la cella più calda e di quasi 34 °C per quella più fredda, contro i 39 °C e 31 °C, rispettivamente, riscontrati con olio minerale, nella scarica a 4C.

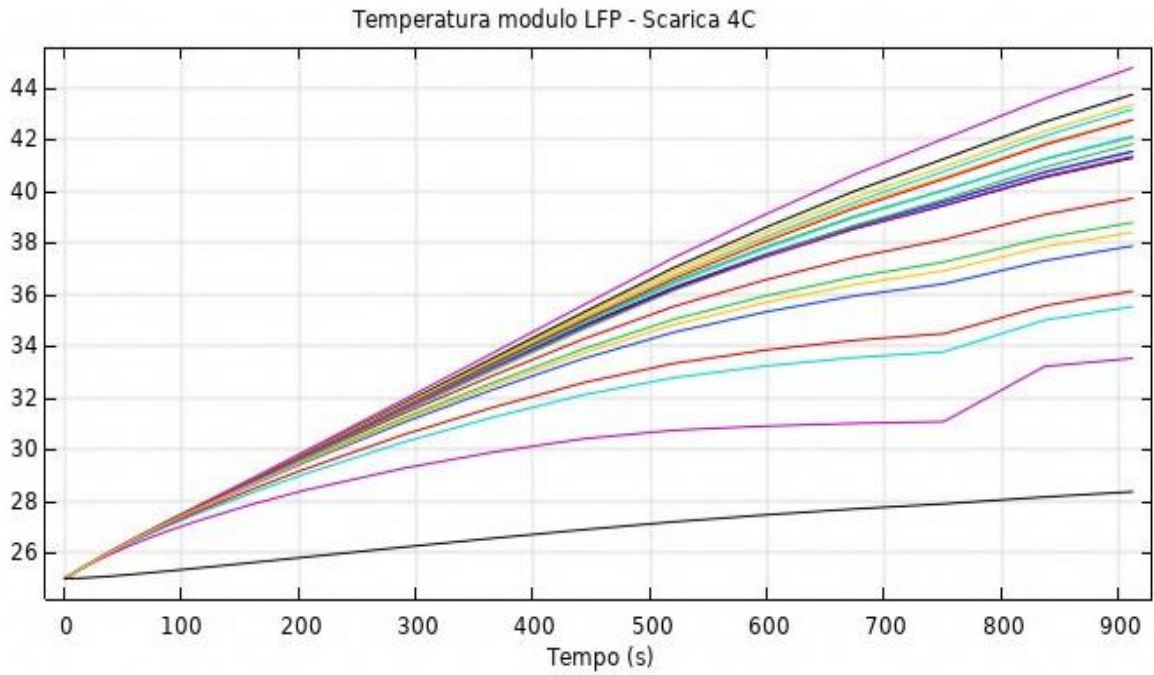


Figura 10. Profilo di temperature delle celle LFP raffreddate con GALDEN HT 270 durante un ciclo di scarica 4C

7.3.1.3.3 MIVOLT DF7

Il MIVOLT DF7 permette le migliori condizioni di raffreddamento delle celle, rispetto agli altri sistemi, con temperature massime di appena 37.5 °C e differenza massima di temperatura tra le diverse celle di 7 gradi, per la scarica 4C.

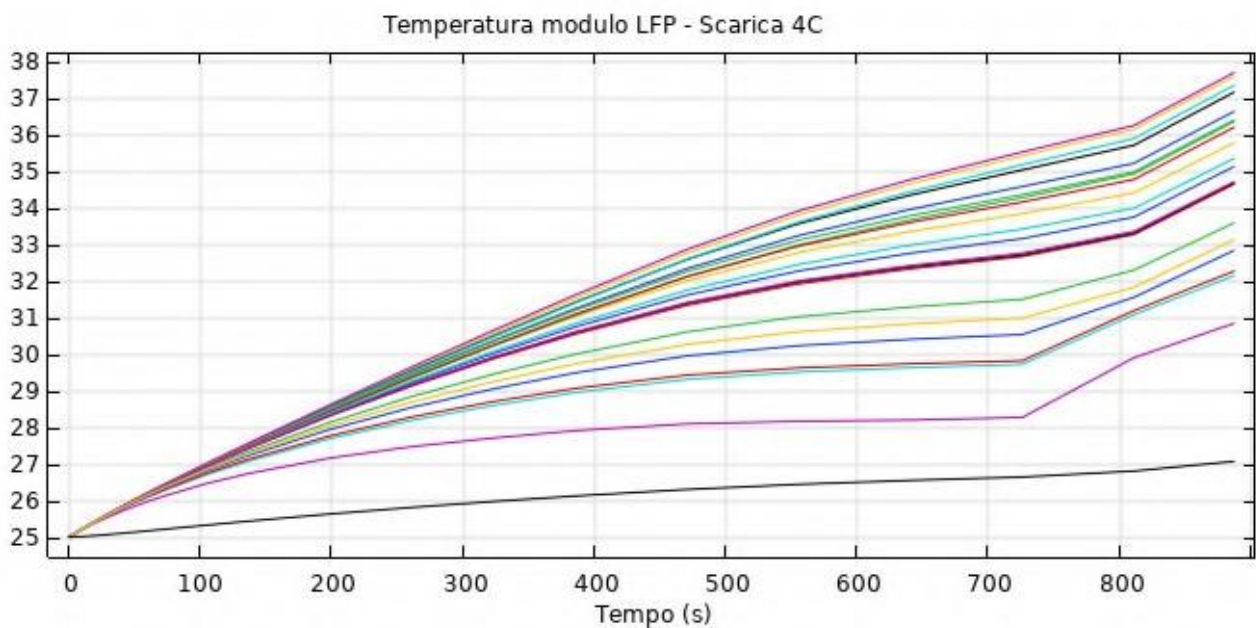


Figura 11. Profilo di temperatura delle celle LFP raffreddate con MIVOLT DF7 durante un ciclo di scarica 4C

In tutti i risultati ottenuti dalle varie simulazioni non si è mai verificato in maniera evidente un fenomeno di thermal runaway, tuttavia, come è stato già commentato nei paragrafi precedenti, le celle di tipo NMC e NCA raggiungono temperature di oltre 50 °C (rispettivamente 52 °C e 56 °C), valori che non ne garantiscono il funzionamento in condizioni assolute di sicurezza. Solo il tipo LFP, grazie alla minore densità energetica e al più basso voltaggio, consente di operare a temperature decisamente più basse e quindi in condizioni di sicurezza.

7.3.2 Raffreddamento di un pacco batterie in presenza di thermal runaway

Le simulazioni che seguono sono finalizzate a studiare il comportamento del pacco batterie assumendo la presenza di una cella del modulo già in condizioni di thermal runaway: si vuole valutare, cioè, la capacità del sistema di raffreddamento nel prevenire l'allargamento dell'incidente da una singola cella a tutto il resto del modulo. Questa capacità è già stata evidenziata in letteratura (Finegan et al., 2017; Zhou et al., 2020; Dunn et al., 2020; Zhang et al., 2021) come caratteristica peculiare dei sistemi ad immersione.

Date le temperature raggiunte da una cella a seguito delle reazioni di decomposizione esotermiche che si verificano durante un thermal runaway, le restanti celle risulterebbero esposte ad un flusso termico esterno molto elevato.

Questa condizione è stata simulata assumendo per la cella in condizioni di thermal runaway una temperatura elevata e costante (400 °C), e lasciando calcolare al modello il flusso di calore scambiato con il fluido refrigerante e con le altre celle.

Come sistema di riferimento è stato adottato un pacco batterie da 20 celle con chimica NMC, raffreddate con olio minerale, con posizione centrale dell'ingresso e dell'uscita dell'olio su pareti opposte. La corrente di scarica è 3C.

Come cella in thermal runaway è stata selezionata una cella posta al centro del modulo, nella seconda fila rispetto all'ingresso del refrigerante (Figura 12). Il profilo termico che si ottiene per queste condizioni è rappresentato in Figura 13.

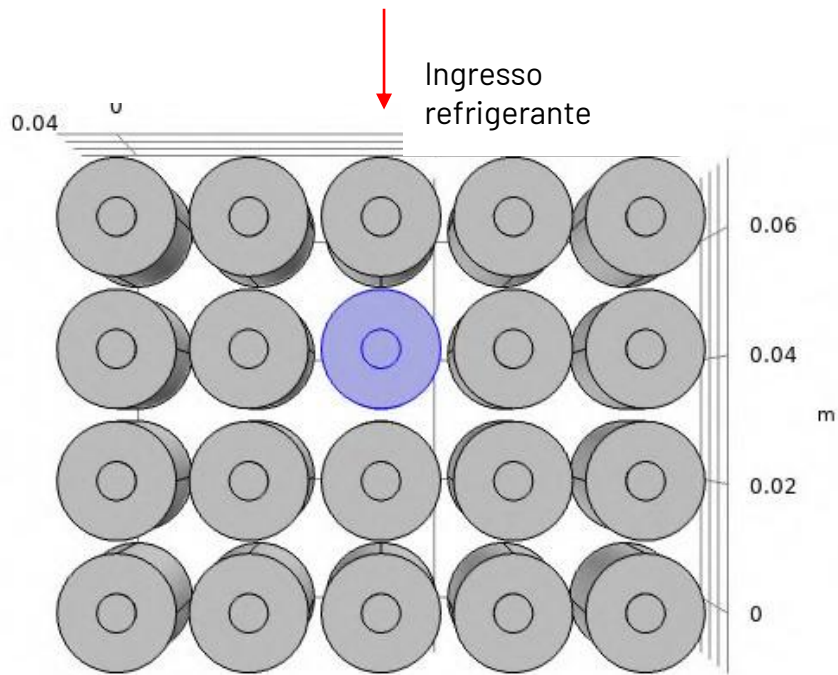


Figura 12. Modulo adottato con localizzazione della cella in condizioni di thermal runaway

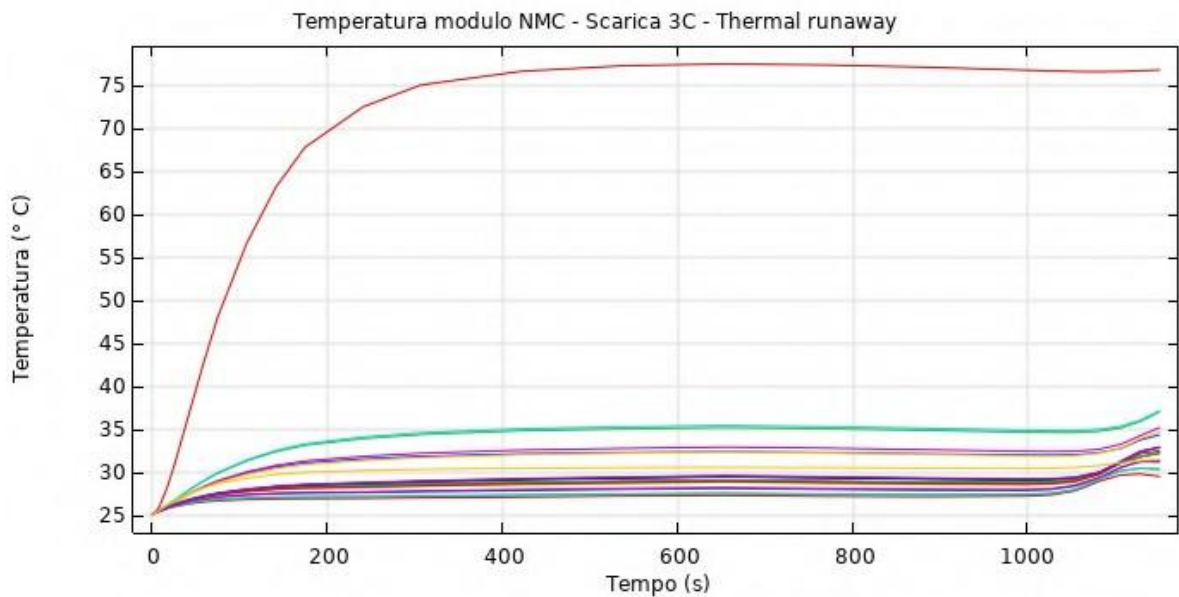


Figura 13. Profilo di temperatura delle celle NMC durante una scarica 3C con cella centrale in condizioni di thermal runaway

Ricordando che nelle precedenti simulazioni con olio minerale e condizioni omogenee dello stato delle celle, tutte le celle all'interno del modulo avevano una temperatura compresa nell'intervallo 26-34 °C, nel caso della scarica 2C, e 29-52 °C in quella 4C, dai risultati riportati in figura, quindi, si vede come tutte le celle, eccetto una, si mantengono ancora ad una

temperatura compresa tra 27 e 35 °C, per cui praticamente non risentono della presenza della cella in thermal runaway.

Diversamente dal resto delle celle, la cella posizionata immediatamente a valle di quella in thermal runaway, lungo il flusso del refrigerante, denota un drastico aumento di temperatura che raggiunge i 78 °C circa. Leggeri aumenti di temperatura sono evidenziati anche dalle altre celle che circondano quella critica.

Si rileva quindi, come in un'area molto vicina alla cella in thermal runaway, le altre celle esposte al flusso di calore effettivamente si riscaldano oltre i valori di temperatura che raggiungerebbero in condizioni normali di funzionamento.

A prescindere dalle considerazioni sulla distribuzione superficiale della temperatura, il risultato più importante che si ricava dalle precedenti simulazioni è che, con l'esclusione della cella immediatamente a valle di quella in thermal runaway, tutte le altre celle si mantengono ad una temperatura relativamente bassa (al massimo 37 °C nelle condizioni analizzate) e compatibile con un funzionamento in sicurezza del modulo. Resta però il fatto che la cella immediatamente a valle di quella critica raggiunge temperature pericolose (77 °C nel caso illustrato, ma anche maggiori in condizioni più gravose) che potrebbero innescare reazioni esotermiche irreversibili con conseguente thermal runaway anche di questa cella. La ricerca di condizioni più efficienti in termini di fluido impiegato e di condizioni operative adottate, deve quindi proseguire per raggiungere risultati migliori.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Non sono state utilizzate consulenze all'interno della LA.

9 Pubblicazioni scientifiche

Le pubblicazioni scientifiche derivanti dall'attività svolta sono in corso di elaborazione e verranno sia inviate a riviste scientifiche che presentate a congressi internazionali.

10 Eventi di disseminazione

È previsto lo svolgimento di alcuni seminari presso l'università di Cadice (ES) come attività prevista nell'ambito dell'accordo Erasmus+ tra "Sapienza" e la stessa Università di Cadice.